

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-009661
(43)Date of publication of application : 18.01.1994

(51)Int.Cl. C07F 9/09

(21)Application number : 05-133785	(71)Applicant : FMC CORP
(22)Date of filing : 27.04.1993	(72)Inventor : GUNKEL LOUIS T PLACEK DOUGLAS G MARINO JR MICHAEL P CROSBY JOHN SHANKWALKAR SUNDEEP G

(30)Priority
Priority number : 92 873867 Priority date : 27.04.1992 Priority country : US

(54) TRIALKYLPHOSPHATE ESTER COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a tertiary phosphate ester which shows a combination of excellent stabilities against heat, oxidation and hydrolysis and which is useful for a base agent of a flame-resistant lubricant, an antiwear additive for a lubricant and a flame-retardant plasticizer, and to provide its producing method.

CONSTITUTION: This compsn. is a mixture of alkylated triphenyl phosphate esters comprising 1 to 20 wt.% trialkylphenyl phosphate having an alkyl part selected from isopropyl, isobutyl, tertiary butyl, isoamyl and tertiary amyl groups, 10 to 50 wt.% dialkylphenyl monophenyl phosphate, 15 to 60 wt.% monoalkylphenyl diphenyl phosphate and <2 wt.% triphenyl phosphate. This invention also provides its producing method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	27.04.1993
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	2026306
[Date of registration]	26.02.1996
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6-9661

(43) 公開日 平成6年(1994)1月18日

(51) Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 7 F 9/09

7537-4 H

審査請求 有 請求項の数 1 2

(全 1 0 頁)

(21) 出願番号 特願平5-133785

(22) 出願日 平成5年(1993)4月27日

(31) 優先権主張番号 873,867

(32) 優先日 1992年4月27日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 391022452

エフ エム シー コーポレーション

FMC CORPORATION

アメリカ合衆国ペンシルベニア州 19103

フィラデルフィア マーケット ストリ

ート 1735

(72) 発明者 ルイス トーマス ガンケル

アメリカ合衆国ペンシルベニア州 19067

ヤードレイ プリース ドライブ 51

(74) 代理人 弁理士 斉藤 武彦 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリアルキルホスフェートエステル組成物及びその製法

(57) 【要約】

【目的】 耐火性潤滑剤の基剤、潤滑剤の耐摩耗性添加物、及び難燃片可塑剤などに使用するのに適した優れた熱、酸化及び加水分解の安定性の組み合わせを有する第三級ホスフェートエステル及びその製法を提供する。

【構成】 アルキル部分がイソプロピル、イソブチル、第三級ブチル、イソアミル及び第三級アミルよりなる群から選ばれる、重量で1-20%のトリアルキルフェニルホスフェート、10-50%のジアルキルフェニルモノフェニルホスフェート、15-60%のモノアルキルフェニルジフェニルホスフェート及び2%より少ないトリフェニルホスフェートを特徴とする混合アルキル化トリフェニルホスフェートエステルの組成物及びその製法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量で1-20%のトリアルキルフェニルホスフェート、10-50%のジアルキルフェニルモノフェニルホスフェート、15-60%のモノアルキルフェニルジフェニルホスフェート及び2%より少ないトリフェニルホスフェートを特徴とする混合アルキル化トリフェニルホスフェートエステル組成物において、アルキル部分は、イソプロピル、イソブチル、第三級ブチル、イソアミル及び第三級アミルよりなる群から選ばれる組成物。

【請求項2】 実質的に全てのアルキル部分は、第三級ブチルであることを特徴とする請求項1の組成物。

【請求項3】 実質的に全てのアルキル部分は、イソプロピルであることを特徴とする請求項1の組成物。

【請求項4】 5-50重量%の未アルキル化トリフェニルホスフェートを含む混合アルキル化トリフェニルホスフェートエステルの組成物を精製する方法において、組成物を少なくとも一度薄膜蒸発器を通し、組成物の表面を撹拌ししかも同時に5kPaより充分に低い圧力で200-250℃の温度で組成物を加熱して組成物の5-30%を蒸発させ、そして残留物への蒸気の実質的な縮合なしに生成物として残留物を引出し、それにより生成物中の未アルキル化トリフェニルホスフェートの濃度を減少させることを特徴とする方法。

【請求項5】 未アルキル化トリフェニルホスフェートの濃度は、2重量%より少なく減少させられることを特徴とする請求項4の方法。

【請求項6】 薄膜蒸発器は、払拭式膜蒸発器であることを特徴とする請求項4の方法。

【請求項7】 薄膜蒸発器は、払拭式膜蒸発器であることを特徴とする請求項5の方法。

【請求項8】 生成物は、本質的に、1-20重量%のトリアルキルフェニルホスフェート、10-50重量%のジアルキルフェニルモノフェニルホスフェート、15-60重量%のモノアルキルフェニルジフェニルホスフェート及び2重量%より少ないトリフェニルホスフェートよりなることを特徴とする請求項4の方法。

【請求項9】 フェノールをフェノール及びアルキル化フェノールにアルキル化する段階、フェノール及びアルキル化フェノールの混合物とオキシ塩化リンとを反応させて5-50重量%の未アルキル化トリフェニルホスフェートを含む混合アルキル化トリフェニルホスフェートエステルの組成物を形成する段階により混合アルキル化ホスフェートエステルを製造する方法において、組成物を少なくとも一度薄膜蒸発器を通し、組成物の表面を撹拌ししかも同時に組成物の5-30%を蒸気として蒸発させるのに充分な圧力で200-250℃の温度で組成物を加熱し、そしてその中の蒸気の実質的な縮合なしに生成物として薄膜蒸発器から残留する混合アルキル化トリフェニルホスフェートエステルを引出し、それによりそ

の中の未アルキル化トリフェニルホスフェートの減少した濃度を有する混合アルキル化トリフェニルホスフェートエステル生成物を生成することにより組成物混合物を精製することを特徴とする改良を有する方法。

【請求項10】 未アルキル化トリフェニルホスフェートの濃度は、2重量%より少なく減少させられることを特徴とする請求項9の方法。

【請求項11】 薄膜蒸発器は、払拭式膜蒸発器であることを特徴とする請求項9の方法。

10 【請求項12】 薄膜蒸発器は、払拭式膜蒸発器であることを特徴とする請求項10の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、トリフェニルホスフェートの濃度の減少した新規な液体の混合トリアリールホスフェート組成物及びその製法である。

【0002】

【従来の技術】 混合合成トリアリールホスフェートエステルは、フェノール及び置換フェノールの混合物を得るためにフェノールをアルケン例えばプロピレン又はイソブチレンによりアルキル化することにより製造される。米国特許第4093680号によれば、このアルキレート混合物は、次にオキシ塩化リン(POCl_3)と反応して混合トリアリールホスフェートエステルを形成する。生成混合物は、原料アルキレートの組成に基づく統計的な混合物であり、常に、通常5-50%のトリフェニルホスフェート(TPP)の或るフラクションを含む。生成物の物理的性質は、フェノールのアルキル化の程度により決定される。アルキル化の高いフェノール混合物は、より置換されていないものより粘度のより高いホスフェートエステル生成物をもたらすだろう。

【0003】 例えば、この方法は、トリフェニルホスフェート、ジフェニルアルキルフェニルホスフェート、フェニルジ(アルキルフェニル)ホスフェート及びトリ(アルキルフェニル)ホスフェート(「混合アルキル化ホスフェートエステル」)を含むホスフェートエステル異性体の混合物である。2-5個のアルキル基を有するフェノール環は存在できるが、しかしこれらの基は、 POCl_3 と反応するのに遅く、そして市販されている製品中に0.5%より少なく存在することも可能である。最後の生成物は、原料としてフェノール及びアルキルフェノールの特定のブレンドを選ぶことにより目的に合わせて製造できる。これらホスフェートエステルは、耐火性潤滑剤の基剤、潤滑剤の耐摩耗性添加物、及び難燃性可塑剤として使用される。酸化、熱及び加水分解の劣化に対して非常に抵抗性のあるホスフェートエステルが望ましい。さらに、揮発性の低いホスフェートエステルは、大きな蒸発損失を示さず、それは高温の使用に有利である。

50 【0004】 良好な酸化的安定性を有する従来のホスフ

エートエステルは、貧弱な加水分解安定性を有し、そして反対に、良好な加水分解安定性を有するホスフェートエステルは、低下した酸化的安定性を有した。優れた熱、酸化及び加水分解の安定性の組み合わせを有する第三級ホスフェートエステルを生成するのが望ましい。

【0005】

【発明の概要】本発明は、重量で1-20%のトリアルキルフェニルホスフェート、10-50%のジアルキルフェニルモノフェニルホスフェート、15-60%のモノアルキルフェニルジフェニルホスフェート及び2%より少ないトリフェニルホスフェートを含み、アルキル部分は、イソプロピル、イソブチル、第三級ブチル、イソアミル及び第三級アミルよりなる群から選ばれる混合アルキル化トリフェニルホスフェートエステルの液体組成物を提供することにより、従来の技術の問題を克服する。組成物は、混合アルキル化トリフェニルホスフェートエステル組成物、例えばフェノールをアルキル化し、そしてフェノールとオキシ塩化リンとを反応させて約5-約50重量%の未アルキル化トリフェニルホスフェートをも含む混合アルキル化トリフェニルホスフェートエステルの組成物を提供することにより製造されたものから製造でき、方法は、組成物を少なくとも一度薄膜蒸発器を通し、同時に組成物の表面を攪拌しそして十分に5kPaより低い圧力で200-250℃の温度で組成物を加熱して組成物の5-30%を蒸発させ、そして残留物への蒸気の実質的な縮合なしに生成物として残留物を引出し、それにより生成物中の未アルキル化トリフェニルホスフェートの濃度を減少させることよりなる。望ましくは、方法は、フェノールをフェノール及びアルキル化フェノールにアルキル化する段階、フェノール及びアルキル化フェノールの混合物とオキシ塩化リンとを反応させて5-50重量%の未アルキル化トリフェニルホスフェートを含む混合アルキル化トリフェニルホスフェートエステルの組成物を形成する段階により混合アルキル化ホスフェートエステルを製造する全方法の一部であり、改良は、組成物を少なくとも一度薄膜蒸発器を通し、同時に組成物の表面を攪拌しそして組成物の5-30%を蒸気として蒸発させるのに十分な圧力で200-250℃の温度で組成物を加熱し、そしてその中の蒸気の実質的な縮合なしに生成物として薄膜蒸発器から残留する混合アルキル化トリフェニルホスフェートエステルを引出し、それによりその中の未アルキル化トリフェニルホスフェートの減少した濃度を有する混合アルキル化トリフェニルホスフェートエステル生成物を生成することにある。フェノールを完全にアルキル化しそして次にこの混合物とPOCl₃とを反応させてトリフェニルホスフェートのないホスフェートエステルを形成することは可能であるが、65%より多いアルキル化フェノールを有する生成物は、極めて粘性があり又はおそらく固体ですらあり、そしてこの特定の生成物が目的としている流体の

使用の明細に適合しない。

【0006】TPPは、分別蒸留（真空下）さらにリボイラに残るエステルの一部を回収することにより除去できる。生成物は、熱及び加水分解の両方の安定性に関してさらに安定な流体の生成物として望ましい。しかしながら、リボイラから回収された生成物は、過剰の色及び酸度のために不満足である。例えば、生成物が、淡色の原料（60APHA）からコーヒーに似た濃褐色に黒ずむことが一つの例で見出された。物質の酸度は、又蒸留中二倍になった。さらに、恐らくホスフェートエステルの沸点があまり異なっていない、即ち高分子量のエステル（即ちより置換されたフェノール基）は僅かに高い沸点を有し、それにより容易に分離できないので、17%のTPPを含むホスフェートエステルの原料混合物から殆どのトリフェニルホスフェートを除くために、精留器の原料の半分を蒸留することが必要なことが判った。混合アルキル化トリフェニルホスフェートエステル（TAP）の粘度及びその成分の高い沸点のために、TAPが薄膜として熱交換器の表面上に存在し、その表面が連続的に新しくされるときに、蒸気が蒸発することが重要である。例えば、カスケディング又は落下式（falling）膜蒸発器、又は機械的な拡がりを提供する蒸発器例えば遠心分離又は払拭式（wiped）膜蒸発器好ましくは払拭式膜蒸発器によりなされる。

【0007】払拭式膜蒸発器にTAPを通すことは、ショートパス蒸留（払拭式膜又は薄膜蒸発器において）において含まれる精溜がないので、生成物を分溜する有望なやり方のようには見えない。事実、50/50の分割を行うために物質を払拭式膜蒸発器に通すことは、顕著な精溜を生じさせず、そして頂部でTPPを僅かに多くしそして残留物中のTPP含量はなお9.5%であった。払拭式膜蒸発器の壁温度を最低の温度に下げ、そして僅か5-30%好ましくは15-20%の原料が塔頂でフラッシュされるように真空及び供給速度をコントロールするのが必要なことが判った。このやり方で、残留物のトリフェニルホスフェート（TPP）含量は、ワンパスで実質的に減少される。この蒸発器に生成物を2回以上通すことにより、TPP含量を2重量%より少なく減少させることができる。その上、生成物の色は、濃度により予想される程度のみが増加することが判り、一方酸価により測定されるように生成物の酸度に実質的な増加はない。一般に、蒸発器の表面の温度は、200-300℃にコントロールすべきでありそして蒸発器中の絶体圧は、5kPaでなければならない。全てのC3-C5アルキル化TAPの加水分解安定性は、本発明の方法により改良できるが、予想されなかった優れた熱及び加水分解の安定性が、アルキル部分が第三級アルキル、好ましくはt-ブチル部分であるとき、得られる。本発明の範囲は、単一のアルキル部分に制限されないが、POCl₃とフェノールアルキレート及び任意のC3-C5

アルケンの混合物との反応により生成される混合エステルを含むことを目的とする。

【0008】しかし、1%以下のトリフェニルホスフェートを含むこの方法により生成した混合 α -ブチルフェニルホスフェートエステルは、耐火性水圧流体、コンプレッサ流体、ガスタービンオイル、耐火性グリース基剤又は耐火結合剤として使用できる高安定性基剤流体として有用な特に好ましい生成物である。優れた全体の安定性を有するこれら灰のない耐摩耗性基剤は、厳密を要する使用例えばジェットエンジン潤滑剤、航空機の水圧流体、金属工作潤滑剤、ギアオイル、グリース、工業用水圧流体、エンジンオイル、変速機流体、コンプレッサ潤滑剤及びユニバーサルトラクタ流体に特に望ましい。生成物の低下した揮発性は、生成物が潤滑剤添加物、潤滑剤基剤流体又は低揮発性プラスチック難燃性可塑剤として使用される任意の高温度の使用に望ましい。

【0009】

【実施例】本発明を実施する最良の態様を記載したが、以下の実施例は、当業者によりなされうる変法及び変更を説明するために提供されるが、制限するものではない。

試験方法

加水分解安定性は、ASTMテストD2619-83により測定され、75gの流体のサンプル及び25gの水及び銅のテスト試料は、耐圧タイプ飲料瓶にシールされる。瓶は、93℃でオープン中で48時間でひっくり返して回転される。層を分離し、不溶物を計量する。銅の重量変化を測定する。流体の粘度及び酸価の変化並びに水層の酸度を測定する。酸化安定性は、ASTMテス

トE537-86により測定され、示差熱分析(DTA)及び示差走査熱量測定(DSC)の技術を利用する。潤滑剤の耐摩耗性は、ASTM D2266 4-ボール摩耗テストにより測定された。揮発性は、ASTM-3850-84熱重量分析(TGA)テストにより測定された。実施例における便宜のために、特定の混合アルキル化トリフェニルホスフェートエステルは、フェニル/ α -ブチルフェニルホスフェート(又はフェニル/イソプロピルフェニルホスフェートなど)と呼ばれる。

【0010】比較例A

混合フェニル/ α -ブチルフェニルホスフェートエステルのバッチ蒸留

1000gの市販のフェニル/ α -ブチルフェニルトリアリールホスフェートエステルを、Goodloeワイヤメッシュパッキングを充填した直径1インチのカラムをジャケットとする12インチのフラスコを有する蒸留用に装備された2000mL容丸底フラスコに入れた。圧力を1mmHgに低下させ、バッチ蒸留を開始した。ポット温度を蒸留中270℃にした。塔頂温度を187℃で開始し、蒸留が終る4時間後に225℃になった。ポットを、TPP含量のために周期的にサンプリングした。蒸留物の重量は506gであり、残留生成物は493gであった。生成物の色はかなり濃くなり、酸度は0.1mg KOH/gから0.2mg KOH/gに2倍になった。原料、塔頂物及び生成物の性質は、

【0011】

【表1】

表 1

混合 α -ブチルフェニルホスフェートの蒸留フラクション及び原料の分析
比較例A

性 質	原 料	塔頂フラクション	生 成 物
色	60 APHA	55 APHA	>500 APHA
酸 価	0.11	0.12	0.21
Sp. G (20℃)	1.13	1.14	1.11
粘 度			
CS (37.7℃ /100°F)	47.7	27.76	107.50
CS (98.9℃ /210°F)	5.44	4.17	7.81
水分 (%)	0.084	0.015	0.015
P ₄ 含量*	7.6	7.9	7.0
GC 分析			
TPP	17.0	34.7	0.50
DPBPP	43.4	47.8	33.2
PDBPP	30.1	10.5	49.5
TBPP	5.4	0.3	12.5

*P₄ 含量はGC分析から計算された。

【0012】に示される。トリフェニルホスフェート (TPP) 含量は0.5%より少なく減少されるが、酸価及び色の増加は望ましいものでなかった。

【0013】実施例 1

混合フェニル/ α -ブチルフェニルホスフェートエステルの払拭式膜蒸発

実施例Aの17.0%のトリフェニルホスフェートを含む混合フェニル/ α -ブチルフェニルトリアリールホスフェートエステルは、下層流部分のTPP含量を低下させる目的で払拭式膜蒸発器を通る単一パスにかけられた。323平方センチの蒸発面積を有する払拭式膜蒸発器が使用された。原料を200℃に加熱した。膜壁温度は250℃でありシステムの圧力は1.0mmHgであった。116gの混合フェニル/ α -ブチルフェニルホスフェートを、120分かけて払拭式膜蒸発器に通した。塔頂物の重量は62g (52%)であり、22.0

%のTPPを含み、一方下層流の重量は54g (48%)であり、9.5%のTPPを含んだ。この分離は、実施例Aのバッチ蒸留に要求される分別蒸留及び長い蒸留時間を考えると、予想されなかった。通常、払拭式膜蒸発器は、容易な分離、例えば生成物からの少量の溶媒の採取又は遥かに高い沸点の残留物或は不純物からの多量の生成物の分離を行うのに使用される。払拭式膜又は落下式膜蒸発器のショートパスは、もしあるとしても、ここにあるような比較的近い沸点を有する化合物のかなりの精製を通常もたらさない。トリフェニルホスフェートの蒸気圧データは、ここで使用された混合 α -ブチルフェニルホスフェートエステルについて誘導されたそれと全く似ている。

【0014】

【表2】

表 2

トリフェニルホスフェートの蒸気圧データ

圧力 (mmHg)	蒸 気 温 度 (°C)	
	トリフェニルホスフェート	市販 α -ブチルフェニルホスフェート*
1.0	193.5	214.0
5.0	230.4	246.1
10.0	249.8	269.3
20.0	269.7	288.5
50.0	297.8	316.0
100.0	322.5	338.7
200.0	349.8	363.3

* 17%のトリフェニルホスフェートを含む市販の混合 α -ブチルフェニルホスフェート

【0015】参照。

【0016】実施例 2

混合フェニル/ α -ブチルフェニルホスフェートエステル 20
の払拭式膜蒸発

17.0%のトリフェニルホスフェート (TPP) を含む混合フェニル/ α -ブチルフェニルトリアリールホスフェートエステルは、下層流部分の TPP 含量を低下させる目的で払拭式膜蒸発器を通る繰り返すパスにかけられた。323平方センチの蒸発面積を有する払拭式膜蒸発器が使用された。原料を200℃に加熱した。膜壁温度は230℃でありシステムの圧力は1.0mmHgであった。

パス1

885gの混合フェニル/ α -ブチルフェニルホスフェートを、141分かけて払拭式膜蒸発器に通した。塔頂物の重量は199g (22%) であり、39.0%の TPP を含み、一方下層流の重量は684g (78%) で

あり、10.4%の TPP を含んだ。

パス2

パス1からの下層流を80分かけて蒸留器に再び通した。塔頂物の重量は215g (32%) であり、24.6%の TPP を含み、一方下層流の重量は459g (68%) であり、4.5%の TPP を含んだ。

パス3

パス2からの塔底物を次に毎分8gの速度で蒸留器に通した。塔頂物の重量は95g (21%) であり、13.1%の TPP を含み、一方下層流の重量は352g (79%) であり、1.2%の TPP を含んだ。

30 蒸留器を通る3回のパスで、生成物の色及び酸度をなお維持しつつ TPP 含量を2%より少なく下げることが出来る。

【0017】

【表3】

表 3

払拭式膜蒸発からの生成物及び原料の分析

実施例 2

性 質	原 料	生 成 物
色	60 APHA	70-80 APHA
酸 価	0.11MgKOH/g	0.09MgKOH/g
Sp. G. (20°C)	1.13	1.108
粘 度		
CS (100°F)	47.7	103.8
CS (210°F)	5.44	7.58
水 分 (%)	0.084	0.01
P ₄ 含量*	7.6	7.0
GC分析-面積%		
TPP	17.0	1.2
DPBPP	43.4	34.0
PDBPP	30.1	49.8
TBPP	5.4	13.6

*P₄ 含量はGC分析から計算された。

【0018】この分離は、トリフェニルホスフェート及び混合 α -ブチルフェニルホスフェートの蒸気圧が、表2に説明されているように非常に近いので、驚くべきことである。

【0019】実施例 3

混合フェニル/ α -ブチルフェニルホスフェートエステル
の払拭式膜蒸発

この実施例では、41.6%のトリフェニルホスフェートを含む900gのフェニル/ α -ブチルフェニル混合
ホスフェートエステルを、下層流部分のTPP含量を2
%より少なく低下させる多数の回数で、3.23平方センチ
の蒸発面積を有する払拭式膜蒸発器を通した。蒸留器
の膜壁温度は233°Cでありシステムの圧力は1.0mmHgであった。

パス1

第一のパスの供給時間は120分であった。塔頂物の重量は368g (40%)であり、62.0%のTPPを含み、一方下層流の重量は536g (60%)であり、28.2%のTPPを含んだ。

パス2

パス1からの下層流を次に60分かけてユニットに再び供給した。塔頂物の重量は160g (30%)であり、50.5%のTPPを含み、一方下層流の重量は370g (70%)であり、19.0%のTPPを含んだ。

パス3

パス2からの下層流を50分かけて蒸留器に通した。塔頂物の重量は125g (35%)であり、33.9%のTPPを含み、一方下層流の重量は235g (65%)であり、10.3%のTPPを含んだ。

パス4

パス3からの下層流を次に30分で蒸留器に再び送られた。塔頂物の重量は47g (20%)であり、23.7%のTPPを含み、一方下層流の重量は186g (80%)であり、4.1%のTPPを含んだ。

パス5

パス4の下層流を25分かけて蒸留器を通した。塔頂物の重量は33g (18%)であり、12.8%のTPPを含み、一方下層流の重量は152g (82%)であり、1.3%のTPPを含んだ。

41%のTPPを含む生成物のトリフェニルホスフェートの含量は、生成物の色又は酸度に悪影響をあたえることなく、1.3%に低下した。蒸留物又は塔頂フラクションは、TPP含量が望まれる他の生成物にプレントできる。

【0020】実施例 4

混合フェニル/イソプロピルフェニルホスフェート
エステルの払拭式膜蒸発

7.64%のトリフェニルホスフェートを含む868g
の混合フェニル/イソプロピルフェニルホスフェート
エステルを、80分かけて、323平方センチの蒸発面積
を有する払拭式膜蒸発器を通した。蒸留器の膜壁温度は
232°Cでありシステムの圧力は0.5mmHgであ
った。供給物は200°Cに余熱された。

パス1

第一のパスのスプリットは以下の通りであった。塔頂物の重量は189g (22%)であり、15.5%のTPPを含み、一方下層流の重量は675g (78%)であり、5.5%のTPPを含んだ。

パス2

第一のパスからの下層流は次に蒸留器にかけた。666gを70分かけておなじ操作条件で供給した。結果は以下の通りであった。塔頂物の重量は129g(19%)であり、11.8%のTPPを含み、一方下層流の重量は546g(81%)であり、3.1%のTPPを含んだ。

パス3

第2のパスからの下層流を、同じ操作条件下で払拭式膜蒸留器に通した。544gを60分かけて供給した。塔頂物の重量は134g(24%)であり、8.7%のTPPを含み、一方下層流の重量は407g(76%)であり、1.4%のTPPを含んだ。

従って、3回のパス後、蒸留器における温度で僅か合計10分間の滞留時間を要するだけで、エステルトリフェニルホスフェート含量は、所望の1-2%のレベルに減少した。塔底生成物の色は、工程中増加しなかった。*

10

*【0021】実施例 5

市販の α -ブチルフェニルホスフェートエステルを蒸留して、生成物としてPRS-110と呼ばれる本発明の物質を得た。原料は17.0%のTPPを含んだ。払拭式膜蒸留器での蒸発後、生成物は、重量で0.50%のトリフェニルホスフェート(TPP)、33.2%のジフェニル α -ブチルフェニルホスフェート、49.5%のフェニルジ(α -ブチルフェニル)ホスフェート及び12.5%のトリ(α -ブチルフェニル)ホスフェートを含んだ。他の性質は以下のものを含む。7.0%の燐含量、107.5粘度、100°FにおけるcSt、7.81粘度、210°FにおけるcSt及び1.11比重、20°/20℃。予想されないことであるが、組成物は、

【0022】

【表4】

表 4

ASTM D-3350による示差走査熱量測定(DSC)により測定されたホスフェートエステルの酸化的安定性

市販の生成物	酸化開始温度(℃)
トリ- α -ブチルホスフェート	175
トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート	160
トリクレシルホスフェート	215
トリキシレニルホスフェート	210
イソプロピルフェニルホスフェート(I SO 46 粘度グレード)	210
イソプロピルフェニルホスフェート(I SO 68 粘度グレード)	215
α -ブチルフェニルホスフェート(I SO 32 粘度グレード)	300
α -ブチルフェニルホスフェート(I SO 46 粘度グレード)	300
実施例5の生成物	
α -ブチルフェニルホスフェート(I SO 100 粘度グレード)	310

【0023】(酸化的安定性)、

【0024】

【表5】

表 5

ASTM D-2619により測定された加水分解安定性

市販の生成物	銅重量損失 (mg / cm ²)	酸 度	
		油層 (mg KOH / g)	水層 (mg KOH / g)
トリ-n-ブチルホスフェート	1.37	0.0	72.9
トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート	1.11	0.27	4.84
トリクレシルホスフェート	0.3	0.10	9.1
トリキシレニルホスフェート	0.03	0.0	0.0
イソプロピルフェニルホスフェート (ISO32粘度グレード)	1.12	0.05	24.6
イソプロピルフェニルホスフェート (ISO46粘度グレード)	0.05	0.03	4.5
1-ブチルフェニルホスフェート (ISO32粘度グレード)	0.25	0.26	38.7
1-ブチルフェニルホスフェート (ISO46粘度グレード)	0.18	0.05	6.17
実施例5の生成物			
1-ブチルフェニルホスフェート (ISO100粘度グレード)	0.04	0.13	1.30

ISO=International Standards Organization

【0025】(加水分解安定性)、及び
【0026】

*【表6】

*

表 6

4ボール摩耗テスト及び重量損失

市販のホスフェートエステルとの比較

生成物	ASTM D-2266 4ボール摩耗 (mm)	ASTM D-3850 1%重量損失 (°C)
トリクレシルホスフェート	0.60	184
イソプロピルフェニルホスフェート (ISO41)	0.60	201
1-ブチルフェニルホスフェート (ISO32)	0.60	227
生成物 (実施例5)	0.52	235

【0027】(4ボール摩耗)に示されるように、他の
トリアリールホスフェートエステルの代表的な値に比べ

て、改善された物理的性質を有した。生成物は、予想された低下した揮発性を事実有した。

フロントページの続き

(72) 発明者 ダグラス ジー プラセク
 アメリカ合衆国ペンシルベニア州 19030
 フェアレス ヒルズ フッド ブルバー
 ド 702
(72) 発明者 マイケル ビー マリノ ジュニア
 アメリカ合衆国ペンシルベニア州 19087
 ラドノー クリケット レイン 577

(72) 発明者 ジョン クロスビー
 アメリカ合衆国ニュージャージー州
 08648 ローレンスビル ルーマー ロー
 ド 8
(72) 発明者 サンディーブ ゴビンド シャンクウォー
 カー
 アメリカ合衆国ニュージャージー州
 08536 プレインズボロ ビーオー ボッ
 クス 683